Versuche

zum Nachweise der Bildung flüchtiger, riechender Stoffe durch Schimmelpilze aus Verbindungen der Sauerstoff- und Stickstoffgruppe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Medizinischen Fakultät der Universität zu Rostock

vorgelegt von

Werner Schumann

aus Wandsbek.

Kiel 1914.

Druck von Schmidt & Klaunig.

Versuche

zum Nachweise der Bildung flüchtiger, riechender Stoffe durch Schimmelpilze aus Verbindungen der Sauerstoff- und Stickstoffgruppe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Medizinischen Fakultät der Universität zu Rostock

vorgelegt von

Werner Schumann

aus Wandsbek.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Kiel 1914.

Druck von Schmidt & Klaunig.

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
zu Rostock.

Referent: Herr Prof. Dr. **Pfeiffer.**

Die Kenntnis von der Bildung riechender Stoffe bei dem Wachstume von Schimmelpilzen auf Nährböden, die Arsen-, Selen- und Tellurverbindungen enthalten, ist etwa zwei Jahrzehnte alt und hauptsächlich auf die Versuche von Gosio zurückzuführen. Nach Veröffentlichung dieser Versuche ist schon mehrfach über dieses Thema gearbeitet worden. Aber alle Autoren, die sich mit ihm näher beschäftigten, bewog dazu das rein praktische Interesse, das die Möglichkeit eines überaus feinen Nachweises von Arsenverbindungen durch die Tätigkeit der Schimmelpilze, namentlich in forensischer Beziehung, erweckte. Es galt für sie hauptsächlich die von Gosio angegebene Methode weiter auszubauen und ihre Fehlerquellen auszuschalten. So wurde auf diesem Wege mehr zufällig die Entdeckung gemacht, daß Schimmelpilze bei ihrem Wachstum auf Nährböden, die Tellur- und Selenverbindungen enthalten, ebenfalls riechende Stoffe erzeugen.

Der Zweck meiner Arbeit ist nun ein mehr theoretischer; es soll systematisch eine Reihe von Schimmelpilzen und eine Reihe von Metalloidverbindungen durchgeprüft werden, um festzustellen, wie verbreitet unter den Schimmelpilzen die Fähigkeit zur Bildung flüchtiger, riechender Metalloidverbindungen ist und ob manche Schimmelpilze nicht auch aus Nährböden mit Verbindungen der Schwefel- und Phosphorgruppe riechende Substanzen zu erzeugen vermögen.

Ehe ich auf die Schilderung meiner Versuche und ihrer Ergebnisse zu sprechen komme, will ich einen kurzen Auszug aus der einschlägigen Literatur voranschicken.

Die ersten Angaben sind von Gosio 1892 gemacht. Er zeigte, daß Penicillium crustaceum sive glaucum, Aspergillus

glaucus und Mucor mucedo auf Arsenverbindungen enthaltenden Nährböden arsenhaltige Gase entwickeln, die einen intensiven Knoblauchgeruch besitzen, und daß auf diese Weise Arsen unmittelbar nachweisbar ist. Am leichtesten waren so freie arsenige Säure und Arsensäure und deren Alkalisalze nachzuweisen; zum Nachweise der Arsen-Schwermetallverbindungen eignete sich das Verfahren weniger, zum Nachweise von Arsensulfid gar nicht. Später verwandte Gosio nur noch Penicillium brevicaule zu seinen Versuchen, weil es die besten Resultate lieferte. Bei Verwendung dieses Pilzes zum Arsennachweise trat nach Kobert nur bei einer Arsenverbindung keine Reaktion ein, nämlich bei dem ungiftigen Triphenylarsin. Mittels dieses biologischen Arsennachweises läßt sich noch 0,001 g Arsen nachweisen, bei Verwendung von metallischem Arsen nur 0,1 g.

Zwar hatte schon vor Gosio Giglioli 1880 die Entdeckung gemacht, daß auf Arsenverbindungen enthaltenden Nährböden Schimmelpilze arsenhaltige Gase entwickeln können. Er schenkte aber der Entdeckung keine weitere Beachtung.

Nachgeprüft wurden Gosio's Angaben hauptsächlich von Abba, Abel und Buttenberg. Abba untersuchte die verschiedensten Substanzen, wie mit Arsenik behandelte Felle, mit Arsenik verunreinigtes Leuchtgas usw., mittels des biologischen Arsennachweises, der nach ihm schärfer ist als die Prüfung mit dem Marshschen Apparate.

Abel und Buttenberg konnten sogar noch 0,00001 g As_2O_3 und 0,0001 g metallisches As nachweisen.

Scholtz wies bei einem Psoriatiker, der im ganzen mit 0,6 g Acid. arsenicos. behandelt war, in 0,5 g Hautschuppen mit Hilfe von Penicillium brevicaule Arsen nach.

Nach H. R. Schmidt bildet Mucor mucedo aus Nährböden, denen etwas Sol. Fowleri zugesetzt ist, Arsenwasserstoff.

Weitere Bestätigungen der Gosioschen Versuche finden wir bei Maggiora, Hausmann und Hildebrand.

Nach Biginelli und Maaßen ist das nach Knoblauch riechende Gas, das die Schimmelpilze erzeugen, Diaethylarsin, $AsH(C_2H_5)_2$.

Um die Brauchbarkeit dieses biologischen Arsennachweises für die forensische Medizin zu sichern, mußten Metalloide und Metalle, deren Verbindungen teilweise ähnlich rochen, wie die flüchtigen Arsengase, auch nach dem Gosioschen Verfahren geprüft werden.

Dieser Aufgabe unterzog sich Gosio selbst, aber auch andere Autoren (Abel und Buttenberg, Maggiora, A. Maaßen) widmeten sich ihr mit dem Ergebnisse, daß aus Phosphor-, Antimon- und Wismutverbindungen Schimmelpilze keine riechenden Gase entbanden, während aus Tellurverbindungen ein dem Diaethylarsin täuschend ähnlich riechendes Gas gebildet und aus Selenverbindungen durch Penicillium brevicaule ein nach Merkaptan riechendes Gas erzeugt wurde. Selen- und Tellurverbindungen werden auch durch andere Mikroorganismen unter Abspaltung flüchtiger riechender Stoffe zersetzt.

Ob auch die übrigen zu der Schwefel-Selen-Tellurgruppe und zu der Phosphor-Arsen-Antimongruppe gehörigen Metalloide und Metalle die Bildung riechender Stoffe ermöglichten, ist bislang systematisch nicht geprüft worden.

Über das Verhalten des Schwefels finden sich in der Literatur einige Angaben. Nach Raciborski wird dem Nährboden zugesetzter Schwefel von Aspergillus zu H_2S reduziert. Penicillium brevicaule dagegen reduziert nach Weigmann und Wolff Schwefel nicht zu H_2S. Im übrigen ist nach Hoppe-Seyler die Reduktion von Sulfaten und Sulfiten zu H_2S keine spezifische Wirkung von Mikroorganismen.

Ob auch Ammoniak durch Schimmelpilze aus nitrithaltigen Nährböden gebildet wird, ist noch nicht näher bekannt (Laurent).

Ich habe zunächst eine Anzahl von Schimmelpilzarten isoliert, die gelegentlich auf Kulturplatten, an der Oberfläche feuchter organischer Stoffe (Holz, Holundermark, Brot) gefunden wurden. Es waren diese, nach Rabenhorst, Kryptogamenflora, bestimmt, Penicillium brevicaule, Penicillium glaucum, Mucor mucedo, Mucor corymbifer, Acrocylindrium roseum, Aspergillus carneolus.

Zwei weitere Arten konnten nicht näher bestimmt werden. Die erstere dieser Pilzarten, die ich mit A bezeichnen will, bildete weiße, sammetartige Rasen, die eine ausgesprochene Rosettenform hatten. Im Alter wurden die Rasen graugrünlich. Das mikroskopische Bild zeigte ein sehr feines, verflochtenes Mycel mit vielfach sterilen Hyphen. Die Konidienträger waren spärlich mit länglichen, weißen Konidien.

Die zweite Art (B) wurde auf faulendem Hirschfleisch gefunden. Die Rasen waren erst weiß, dann schokoladebraun mit weißem, staubigem Rande. Mikroskopisch sah man dicke Hyphen mit vielen, quirlig gestellten Konidienträgern, an deren Enden große kuglige Konidien in langen Ketten saßen. Die Sporen waren braun.

Von diesen vorgenannten 8 Schimmelpilzarten wurden Sporen zuerst auf Nährböden gebracht, welche aus Pferdemistdekokt und Agar-Agar (2 %) hergestellt waren. Da dieser Nährboden einen ziemlich intensiven Eigengeruch besaß, der die Erkennung des spezifischen Geruches erheblich erschwerte, so wandte ich später fast ausschließlich Kartoffelsaftagar an. Die Kulturen wurden teils in Röhrchen mit schräg erstarrtem Nährboden, teils in flachen Flaschen angelegt, wie man sie zur Herstellung von Bakterienkulturen für Sammlungen benutzt, die dann, wenn das Wachstum begann, mit sterilisiertem Korkstopfen verschlossen wurden, um die Austrocknung hintanzuhalten und den Geruch etwa gebildeter flüchtiger Stoffe besser feststellen zu können. Die zu prüfenden Metalloid- und Metallverbindungen wurden den Nährböden vor der Einsaat der Schimmelpilzsporen in

1 %igen Lösungen der Alkalisalze, bei Antimon, in weinsaurer Lösung des Antimontrioxyds, zugesetzt, und zwar zu 10 ccm Nährboden jeweils 1—2 Tropfen dieser Lösungen.

Es wurde dann täglich durch Öffnen der Korkstopfen auf Vorhandensein riechender Stoffe geprüft. Zum Nachweise von H_2S wurde auch Bleipapier benutzt.

Die angewandten Metalloide und Metalle waren:

a) aus der Schwefelgruppe:

Schwefel als Natriumsulfit und Natriumthiosulfat,
Selen als Ammoniumselenit,
Tellur als Kaliumtellurit;

b) aus der Stickstoffgruppe:

Stickstoff als Natriumnitrit,
Phosphor als Natriumphosphit und Natriumhypophosphit,
Arsen als Natriumarsenit,
Antimon als Antimontrioxyd in weinsaurer Lösung,
Vanadin als Natriumvanadat.

Die Kulturen wurden bei Zimmertemperatur gehalten.

Die Ergebnisse der Versuche sind in nachstehenden Tabellen dargestellt.

Hinsichtlich der erzielten Resultate möchte ich im voraus bemerken, daß nur Kulturen der Schimmelpilze auf Nährböden mit Ammoniumselenit, Kaliumtellurit, Natriumarsenit und Natriumvanadat ein eindeutiges Resultat geliefert haben. Auf Nährböden mit Schwefel-, Phosphor- und Stickstoffverbindungen und Antimontrioxyd haben sich zwar auch hier und da riechende Substanzen gebildet. Ihr Geruch war aber so schwach und auch bei den verschiedenen Einzelversuchen so verschiedenartig, daß er nicht sicher bestimmt werden konnte und jedenfalls nicht zur Annahme berechtigte, daß stets ganz bestimmte flüchtige Stoffe gebildet wurden.

1. Versuch.

Penicillium brevicaule. Nährboden: Pferdemistdekokt in Flaschen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	29. I.	13. II. †	unbestimmt	19. II. Kultur verunreinigt
Natriumthiosulfat	20. I.	4. II.	unbestimmt	
Ammoniumselenit	28. I.	3. II. † 12. II. ††	nach Selenwasserstoff	
Kaliumtellurit	17. I.	3. II. ††	knoblauchähnlich	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	20. I.	3. II. †	4. II. unbestimmt, etwas faulig	Nährboden verflüssigt
Natriumphosphit	18. I.	4. II.	unbestimmt, etwas süßlich	
Natriumhypophosphit	18. I.	4. II.	unbestimmt	
Natriumarsenit	16. I.	19. I. ††	knoblauchähnlich	
Antimontrioxyd	22. I.	3. II. †	stinkend	Kultur verunreinigt
Natriumvanadat	20. I.	1. II. † 4. II. ††	ähnlich wie Knoblauch, aber schwäch. als b. Natriumarsenit	

NB. Die Anzahl der Kreuze gibt in dieser Tabelle und in den folgenden die Stärke des Geruchs an.

2. Versuch.

Penicillium brevicaule. Nährboden: Kartoffelsaft in Reagensröhrchen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	27. I.	—		
Natriumthiosulfat	27. I.	11. II. † 13. II. —	unbestimmt, etwas süßlich, sehr schwach	
Ammoniumselenit	27. I.	10. II. † 13. II. ††	n. Seelenwasserstoff	
Kaliumtellurit	27. I.	1. II.? 4. II. † 5. II. ††	ähnl. wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	27. I.	—		
Natriumphosphit	27. I.	—		
Natriumhypophosphit	27. I.	—		
Natriumarsenit	27. I.	30. I. ††	knoblauchähnlich	
Antimontrioxyd	27. I.	—		
Natriumvanadat	27. I.	—		

3. Versuch.

Acrocylindrium roseum. Nährboden: Pferdemistdekokt in Flaschen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	22. I.	1. II. 17. II. †	unbestimmt, etwas süßlich	
Natriumthiosulfat	22. I.	11. II. †	unbestimmt, etwas scharf	
Ammoniumselenit	28. I.	30. I. †	n. Selenwasserstoff	
Kaliumtellurit	22. I.	1. II. 3. II †	ähnlich wie Knoblauch	d. Bakterien
„	4. II.	18. II. †		verunreinigt
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	22. I.	—		Luft in d. Fl. bräunt Curcumapapier nicht
Natriumphosphit	22. I.	?		
Natriumhypophosphit	22. I.	—		3. II. d. Bakterien verunr.
Natriumarsenit	22. I.	1. II. 3. II. —	unbestimmt	
Antimontrioxyd	23. I.	1. II. 13. II. 19. II.	„	
Natriumvanadat	22. I.	—		

Alle Kulturen lieferten am 3. II., die meisten schon am 1. II., ein eigentümlich, schwach süßlich und aromatisch riechendes Gas, das den ursprünglichen Nährbodengeruch vollkommen verdrängte.

4. Versuch.

Acrocylindrium roseum. Nährboden: Kartoffelsaft in Reagensröhrchen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	27. I.	21. II. †	faulig, süßlich	
Natriumthiosulfat	3. II.	20. II. 22. II. †		
Ammoniumselenit	3. II.	13. II. 15. II. †	nach Selenwasserstoff	
Kaliumtellurit	27. I.	4. II. † 21. II. †	ähnl. wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	3. II.	—		
Natriumphosphit	3. II.	—		20. II. Kultur verunreinigt
Natriumhypophosphit	3. II.	—		
Natriumarsenit	3. II.	—		20. II. Kultur stinkt inf. v. Verunreinig.
Antimontrioxyd	27. I.	—		
Natriumvanadat	27. I.	4. II † 20. II.	faulig, süßlich	

Auch hier riechen alle Kulturen wie beim 3. (vorhergehenden) Versuche etwas. Eine genaue Bestimmung des Geruchs war außer beim Ammoniumselenit und Kaliumtellurit nicht möglich.

5. Versuch.

Mucor mucedo. Nährboden: Kartoffelsaft in Reagensröhrchen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	3. II.	—		
Natriumthiosulfat	3. II.	—		
Ammoniumselenit	27. I.	—		
Kaliumtellurit	3. II.	5. II.†22. II.†	ähnl. wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	3. II.	—		
Natriumphosphit	3. II.	*		
Natriumhypophosphit	8. II.	—		
Natriumarsenit	27. I.	—		
Antimontrioxyd	3. II.	—		
Natriumvanadat	3. II.	—		

* Die Kultur gelang nicht.

6. Versuch.

Pilz: A. Nährboden: Kartoffelsaft in Reagensröhrchen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	28. I.	—		
Natriumthiosulfat	„	—		
Ammoniumselenit	„	—		
Kaliumtellurit	„	4. II. bis 22. II.†	ähnl. wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	„	—		
Natriumphosphit	„	—		
Natriumhypophosphit	„	—		
Natriumarsenit	„	31. I.†3. II.— 22. II. –	nach Knoblauch	
Antimontrioxyd	„	—		
Natriumvanadat	„	—		

7. Versuch.

Penicillium glaucum. Nährboden: Pferdemistdekokt in Flaschen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	—	—		
Natriumthiosulfat	31. I.	—		
Ammoniumselenit	20. I.	23. II. ††	nachSelenwasserstoff	
Kaliumtellurit	31. I.	4. II. 5. II. † 12.II.† 13.II.	unbestimmt	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	31. I.	3. II. †	nach Indol	Nährboden verflüssigt
Natriumphosphit	31. I.	19. II. 20. II.	unbestimmt	
Natriumhypophosphit	31. I.	—		
Natriumarsenit	31. I.	—		
Antimontrioxyd	31. I.	—		
Natriumvanadat	31. I.	—		

8. Versuch.

Pilz: B. Nährboden: Pferdemistdekokt in Flaschen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
Ammoniumselenit	4. II.	6. II. 10. II. bis 17. II. †	nachSelenwasserstoff	

9. Versuch.

Pilz: B. Nährboden: Kartoffelsaft in Reagensröhrchen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	4. II.	—		
Natriumthiosulfat	„	—		
Ammoniumselenit	„	—		
Kaliumtellurit	„	8. II. 10. II. † 15. II. ††	ähnlich wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	„	—		
Natriumphosphit	„	—		
Natriumhypophosphit	„	—		
Natriumarsenit	„	11.II.†12.II.††	wie Knoblauch	
Antimontrioxyd	„	—		
Natriumvanadat	„	—		

10. Versuch.

Mucor corymbifer. Nährboden: Kartoffelsaft in Reagensröhrchen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	10. II.	—		
Natriumthiosulfat	„	—		
Ammoniumselenit	„	—		
Kaliumtellurit	„	12. II. † 13. II. ††	ähnlich wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	„	—		
Natriumphosphit	„	—		
Natriumhypophosphit	„	—		
Natriumarsenit	„	—		
Antimontrioxyd	„	—		
Natriumvanadat	„	—		

11. Versuch.

Penicillium brevicaule. Nährboden: Kartoffelsaft in Flaschen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	12. II.	15. II. 21. II. — 4. III. † — 10. III. †	4. III. ähnlich wie Knoblauch 10. III. stechender Geruch	
Natriumthiosulfat	„	20. II. †	süßlich, stechend	20. II. Kultur verunreinigt
Ammoniumselenit	„	21. II. ††	nach Selenwasserstoff	
Kaliumtellurit	„	15. II. ††	ähnlich wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	„	26. II. †	nach NH_3	Kultur wahrscheinlich verunreinigt
Natriumphosphit	„	—		10. III. Nährb. verflüssigt
Natriumhypophosphit	„	15. II.? 20. II. † 22. II. †	stechend, süßlich	
Natriumarsenit	„	15. II. ††	wie Knoblauch	
Antimontrioxyd	„	18. II. †	ähnlich wie Knoblauch	20. III. Kultur verunreinigt
Natriumvanadat	„	22. II. †	ähnlich wie beim Kaliumtellurit, nicht so intensiv	

12. Versuch.

Pilz: B. Nährboden: Kartoffelsaft in Flaschen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	13. II.	23.II. 10. III.†	stechend, süßlich	
Natriumthiosulfat	20 II.	10. III. †	stechend, süßlich, vielleicht etwas wie Knoblauch	
Ammoniumselenit	19. II.	—		
Kaliumtellurit	19. II.	22. II. †	ähnlich wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	13. II.	22.II.†23.II.— 27. II. †	süßl., sehr schwach	
Natriumphosphit	13. II.	22. II. †	süßlich	
Natriumhypophosphit	19. II.	22. II. †	süßlich	
Natriumarsenit	19. II.	22. II. †	wie Knoblauch	
Antimontrioxyd	19. II.	—		
Natriumvanadat	13. II.	20. II. †	ähnlich wie beim Kaliumtellurit, nicht so intensiv	

13. Versuch.

Mucor mucedo. Nährboden: Teils Kartoffelsaft in Flaschen, teils Pferdemistdekokt in Flaschen (K. und P.).

Lösung	Nährboden	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:					
Natriumsulfit	K.	21. II.	22. II. 24. II. bis 7. III.	unbestimmt	
Natriumthiosulfat	P.	20. II.	—		
Ammoniumselenit	P.	„	22. II. 27. II.	unbestimmt	
Kaliumtellurit	K.	„	22. II. †	ähnlich wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:					
Natriumnitrit	P.	„	—		
Natriumphosphit	P.	21. II.	—		
Natriumhypophosphit	P.	20. II.	22. II. † 23. II. bis 24. II. — 27. II. —	unbestimmt, etwas süßlich	
Natriumarsenit	K.	„	—		
Antimontrioxyd	P.	„	22. II.† 23.II.† 24. II. — 27. II. —	erst wie bei Ammoniumselenit, dann wie b. Kaliumtellurit, aber schwächer	
Natriumvanadat	—	—			

14. Versuch.

Mucor corymbifer. Nährboden: Teils Kartoffelsaft (K.), teils Pferdemistdekokt (P.) in Flaschen.

Lösung	Nährboden	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:					
Natriumsulfit	K.	27. II.	—		
Natriumthiosulfat	K.	25. II.	—		
Ammoniumselenit	K.	27. II.	—		
Kaliumtellurit	K.	25. II.	1. III. †	ähnlich wie Knoblauch	4. III. Kultur verunreinigt
b) Stickstoffgruppe:					
Natriumnitrit	K.	25. II.	—		
Natriumphosphit	K.	25. II.	—		
Natriumhypophosphit	K.	27. II.	—		
Natriumarsenit	P.	25. II.	—		
Antimontrioxyd	P.	27. II.	—		7. III. Kultur verunreinigt
Natriumvanadat	K.	27. II.	—		

15. Versuch.

Penicillium glaucum. Nährboden: Teils Kartoffelsaft (K.), teils Pferdemistdekokt (P.) in Flaschen.

Lösung	Nährboden	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:					
Natriumsulfit	K.	7. III.	—		
Natriumthiosulfat	P.	28. II.	—		
Ammoniumselenit	K.	28. II.	5. III. ††	nach Selenwasserstoff	
Kaliumtellurit	K.	7. III.	1. III. † 11. III. ††	ähnlich wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:					
Natriumnitrit	K.	28. II.	—		
Natriumphosphit	K.	28. II.	—		
Natriumhypophosphit	K.	28. II.	—		
Natriumarsenit	K.	28. II.	—		
Antimontrioxyd	P.	28. II.	12. III.	unbestimmt	
Natriumvanadat	K.	7. III.	12. III. †	ähnlich wie bei Kaliumtellurit, etwas schwächer	

16. Versuch.

Pilz: A. Nährboden: Kartoffelsaft in Flaschen mit zwei Tropfen der betreffenden Lösungen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	11. III.	—		
Natriumthiosulfat	„	—		
Ammoniumselenit	„	17. III. †	nach Selenwasserstoff	
Kaliumtellurit	„	17. III. †	ähnlich wie Knoblauch	
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	„	—		
Natriumphosphit	„	—		
Natriumhypophosphit	„	—		
Natriumarsenit	„	—		
Antimontrioxyd	„	—		
Natriumvanadat	„	—		

17. Versuch.

Aspergillus carneolus. Nährboden: Kartoffelsaft in Flaschen mit zwei Tropfen der betreffenden Lösungen.

Lösung	Beschickt am	Auftreten des Geruchs am	Art des Geruchs	Bemerkungen
a) Sauerstoffgruppe:				
Natriumsulfit	11. III.	—		
Natriumthiosulfat	„	—		
Ammoniumselenit	„	18. III. †	schwach nach Selenwasserstoff	
Kaliumtellurit	„	—		
b) Stickstoffgruppe:				
Natriumnitrit	„	—		
Natriumphosphit	„	17. III. †	sehrschwach,süßlich	
Natriumhypophosphit	„			
Natriumarsenit	„	—		
Antimontrioxyd	„	19. III. †	ganz schwach, ähnl. wie Knoblauch	
Natriumvanadat	„	—		

Nach den mitgeteilten Versuchsergebnissen hat keiner der unterzeichneten Pilze aus den angewandten chemischen Verbindungen regelmäßig riechende Stoffe entwickelt. Hingegen hat Penicillium brevicaule am meisten die Fähigkeit zur Bildung von flüchtigen, riechenden Stoffen gezeigt, demnächst der als B bezeichnete Pilz und Penicillium glaucum. Von den Verbindungen lieferten die Sulfite, Phosphite und Nitrite keine charakteristisch riechenden Produkte, während die selen-, tellur- und vanadinhaltigen chemischen Verbindungen solche abgaben; am regelmäßigsten tat dies Tellur, das somit offenbar noch leichter als Arsen mittels der biologischen Methode nachweisbar erscheint.

Aus selenhaltigen Nährböden spalteten flüchtige Selenverbindungen ab: Penicillium brevicaule, Penicillium glaucum, Aspergillus carneolus, Acrocylindrium roseum, Pilz A; dagegen nicht: Mucor mucedo, Mucor corymbifer und Pilz B.

Auf tellurhaltigen Nährböden bildeten flüchtige, riechende Tellurverbindungen: Penicillium brevicaule, Penicillium glaucum, Mucor mucedo, Mucor corymbifer, Pilz A und Pilz B. nicht hingegen: Aspergillus carneolus.

Auf Arsenverbindungen enthaltenden Nährböden bildeten flüchtige Arsine: Penicillium brevicaule, Pilz B und Pilz A (sehr wenig), während alle übrigen keine flüchtigen, riechenden Arsenverbindungen lieferten.

Auf vanadinhaltigen Nährböden bildeten charakteristisch riechende Stoffe: Penicillium brevicaule, Penicillium glaucum und Pilz B.

Auf Antimonverbindungen enthaltenden Nährsubstraten erzeugte nur Aspergillus carneolus einen bestimmten Geruch. Bei den übrigen Pilzkulturen ließen sich charakteristische Gerüche nicht feststellen.

Als das Schlußergebnis meiner Versuche möchte ich bezeichnen, daß die Bildung von riechenden, flüchtigen Substanzen aus selen-, tellur- und arsenhaltigen Nährböden

häufiger zustande zu kommen scheint, daß aber andererseits viele Schimmelpilze Metalloidverbindungen in Nährböden nicht zu verändern und jedenfalls keine flüchtigen, riechenden Stoffwechselprodukte, wie z. B. die Arsine, abzuspalten vermögen.

* * *

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. Pfeiffer für die Überlassung des Themas und seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

Gosio, Archiv Ital. de Biologie. 1892. Bd. 18, S. 253.

Gosio, Rivista d'igiene e sanità pubblica. 1892. Pag. 201 und 261.

Gosio, Studi selle bioreazione dell' arsenico, tellurico e selenico. (Il policlinico [Sera pratica], Anno XIV, Fasc. VII, pag. 217.)

F. Abba, Über die Feinheit der biologischen Methode beim Nachweis des Arseniks. (Centralblatt für Bakteriologie, II. Abteilung 4, 806.)

Abel und Buttenberg, Über die Einwirkung von Schimmelpilzen auf Arsen und seine Verbindungen. (Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten. XXXII, 3, pag. 449—490.)

Giglioli, Annuar. d. R. Scoula Super. d'Agricolt, Portici. 1880. Bd. 2.

Hausmann, Zur Kenntnis des biologischen Arsennachweises. (Chem. Beiträge zur Physiologie und Pathologie. 1904. Bd. V, pag. 397.)

Maggiora, Alcune prove con la recente modificazione del Gosio al suo metodo biochimico di ricerca dell' arsenico. (Bolletino della Società medica chirurgica di Modena, Anno V, Fasc. 1.)

Hildebrand, Über den biologischen Nachweis des Arsens durch Schimmelpilze. (Schriften der naturforschenden Gesellschaft in Danzig. 1907. N. F., Bd. XII, Heft 1, pag. XXI—XXIII.)

Scholtz, Über den Nachweis von Arsen auf biologischem Wege in den Hautschuppen, Haaren, Schweiß und Urin. (Berl. klin. Wochenschrift. 1899. Bd. 36, S. 913.)

H. R. Schmidt, Sitzungsbericht der phys.-mediz. Sozietät zu Erlangen. 1898. Heft 30.

Kobert, Ärztliche Sachverständigenzeitung. 1903. Heft 18.

Biginelli, Atti d. R. Accad. dei Lincei, Rom. 1900. Ser. V, Bd. 9, 2, 7, S. 210 u. 242.

Maaßen, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt. 1902. Bd. 18. S. 475.

Raciborski, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences math. et nat. 1905. S. 764. 1906. S. 733.

Rubner, Archiv für Hygiene, XVI, S. 73 u. 78.

Laurent, Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique. 1890. 3. sér., Bd. 20, S. 309.

Handbuch der technischen Mykologie. Bd. I–IV.

Lebenslauf.

Ich, Werner Schumann, wurde am 22. Juni 1889 als Sohn des Gymnasialprofessors Schumann zu Wandsbek geboren. Von Ostern 1895 bis Ostern 1898 besuchte ich die Vorschule des Matthias Claudius-Gymnasiums in meiner Vaterstadt, von Ostern 1898 bis Ostern 1907 das Gymnasium selbst. Ostern 1907 wurde ich mit dem Zeugnis der Reife entlassen. Von Michaelis 1907 bis 1908 studierte ich in München Medizin, von da ab bis Michaelis 1910 in Jena, worauf ich nach Rostock ging, wo ich am 18. Dezember 1912 mein medizinisches Staatsexamen vollständig bestand.